

水酸化マグネシウムの熱分解に対する
核生成—二次元界面進行速度式

吉岡 秀樹*, 網田佳代子*, 橋詰源蔵**

(昭和 58 年 12 月 12 日受理)

The Nucleation-Two Dimensional Interface Growth Equation
for the Thermal Decomposition of $Mg(OH)_2$

Hideki Yoshioka*, Kayoko Amita* and Genzo Hashizume**

Isothermal gravimetric curves of the thermal decomposition of $Mg(OH)_2$ have been examined from the standpoint of kinetics and mechanisms. A new kinetic model is proposed; the decomposition occurs successively from the particles in which nuclei have been formed, and a single-particle decomposition once initiated proceeds according to a contracting disk model. The present model combining nucleation and two dimensional interface growth satisfactorily accounts for the thermal decomposition of $Mg(OH)_2$ prepared by different methods and thus having different crystallite sizes. Temperature dependences of the nucleation rate constant and the rate constant of interface growth is separately evaluated and related to the nature of sample.

1. 緒 言

水酸化マグネシウムの熱分解反応の速度論的研究は数多く行われている^{1~8)}。Andersonらは、天然ブルーサイトの顕微鏡観察から、分解は板状結晶の c 軸に平行な界面の外縁から中心への進行の形をとると結論し、この円盤収縮モデル(界面進行律速型)によって、合成した $Mg(OH)_2$ 粉末の分解も説明した²⁾。

$$(1-\alpha)^{1/2} = 1 - (k_b/r_0)t \quad (1)$$

ここで、 α : 分解率、 k_b : 界面進行速度定数、 r_0 : 初期円盤半径、 t : 時間である。一方、Gordonらは、種々の形状を持つブルーサイトの等温重量測定から、薄い結晶および粉末では分解は一次反応式(核生成律速型)に従

うと主張した³⁾。

$$\ln(1-\alpha) = -k_n t \quad (2)$$

ここで、 k_n : 核生成速度定数である。また、厚い結晶では分解機構は複雑になり、形状により機構が変化することを示した。

今回、この円盤収縮モデルと一次反応モデルを成核成長型に結合した新しい反応速度式を作成したところ、反応全体を一層説明し、さらに、核生成速度と界面進行速度を個別に評価することが可能になったので報告する。

2. 実 験

$Mg(OH)_2$ は、市販塩基性炭酸マグネシウムを熱分解し、得られた MgO を水と反応させて合成した。塩基性炭酸マグネシウムの分解温度と保持時間は、 $800^\circ C$ で 5 時間(試料 A) および $400^\circ C$ で 8 時間(試料 B)であった。X線回折のピーク幅から Scherrer の式によって求めた結晶子の大きさは、六角形板状結晶の(110)面に垂直な方向(円盤の直径)で 222 nm(試料 A)、28 nm(試料 B)、(001)面に垂直な方向(円盤の厚さ)で 58 nm(試料 A)、4 nm(試料 B)であった。

等温重量変化測定には、赤外線炉を装着した熱天秤(真空理工製 TGD-5000 RH)を使用した。この装置では、

* 兵庫県立工業試験場: 神戸市須磨区行平町 3-1
〒 657

Industrial Research Institute of Hyogo Prefecture, 3-1 Yukihiro-cho, Suma-ku, Kobe 657

** 兵庫県繊維工業指導所: 西脇市野村町上ノ段 1970-496
〒 677

Textile Research Institute of Hyogo Prefecture, 1790-496 Uenodan, Nomura-cho, Nishiwaki 677

約 90 秒で試料を所定の温度に昇温，保持できた。試料量は 3~4 mg，ふん囲気は窒素気流中 ($50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) で測定し，得られたデータは 5 秒または 10 秒ごとにパーソナルコンピュータに集録した。同一試料に対し，測定温度を変えて 5 回の測定を行った。

3. 結果と考察

Fig.1 に試料 A の等温重量変化曲線を示した。この曲線が (1) と (2)，いずれの反応速度式に良く一致するかを， $(1-\alpha)^{1/2}$ と t ， $\ln(1-\alpha)$ と t の直線性から調べたところ，反応分率 0.1~0.7 の範囲では (1) 式が良い一致を示した。この直線関係を図示したのが Fig.2 である。主反応部では，測定点は直線上に並んでいるが，反応初期および末期では，直線からのずれが見られる。特に反応初期の系統的なずれは，いわゆる加速期間で，このため $t=0$ における α の計算値は，1 よりかなり大きくなってしまいます。この原因として，測定温度に保持した瞬間に必ずしもすべての粒子が一度に反応を開始するのではなく，粒子内に何らかの核が形成された粒子から反応を始めるためであると考えた。そして，ひとたび反応を開始した粒子は，その後円盤収縮モデルに従って反応が進

行するという複合的モデル(以後，N-Bモデルと略記)を提案する。一次反応モデル，円盤収縮モデルおよび N-Bモデルの反応模式図を Fig.3 に示した。一次反応モデルでは，反応を開始した粒子はすぐに反応を終えるため，観測される粒子は未反応状態かすでに反応を終了した状態のいずれかである。一方，円盤収縮モデルでは，全粒子は一斉に反応を始めるため，反応途中ではこれらの粒子はすべて同じ反応分率である。これらに対して，N-Bモデルでは，反応開始時間に分布があり，反応の進行は円盤収縮型なので，種々の反応分率のものが観測される。

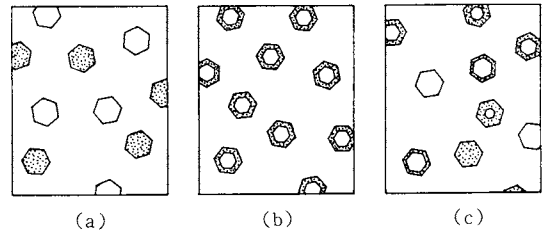


Fig. 3 Schematic representation corresponding to kinetic models; (a) first order model, (b) contracting disk model and (c) N-B model.

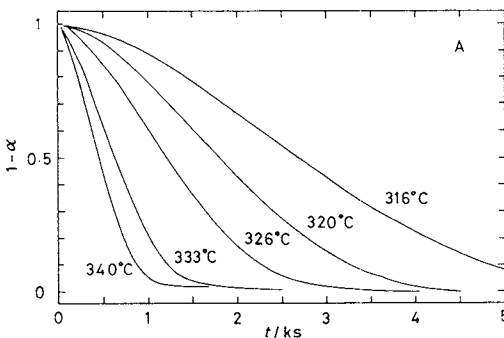


Fig. 1 Isothermal gravimetric curves of $\text{Mg}(\text{OH})_2$, sample A. α is the fraction decomposed.

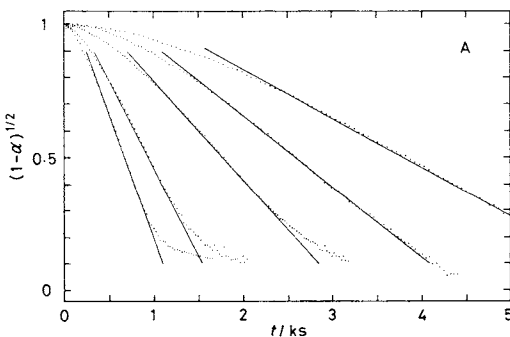


Fig. 2 Plots of the first order equation for sample A.

N-Bモデルに対する反応速度式は次の様にして求めた。核生成はランダムであると仮定すると，未反応粒子数 N の時間変化は，

$$N = N_0 e^{-pt} \quad (3)$$

ここで， N_0 ：初期粒子数， p ：核生成速度定数 ($=k_n$) である (Fig.4 a)。時間 t_1 で反応を開始したひとつの粒子の反応分率は，円盤収縮モデルに従う。(1) 式の t を $(t-t_1)$ で置き換えて変形すると，

$$\begin{cases} \alpha(t-t_1) = 0 & (t \leq t_1) \\ \alpha(t-t_1) = 2v(t-t_1) - v^2(t-t_1)^2 & (t_1 \leq t \leq t_1 + 1/v) \\ \alpha(t-t_1) = 1 & (t \geq t_1 + 1/v) \end{cases} \quad (4)$$

ここで， $v = k_b/r_0$ である (Fig.4 b)。時間 t では，それより前の時間 t_1 で反応を開始した粒子が $\alpha(t-t_1)$ だけ反応し，その粒子数は $(-dN/dt_1)$ である。したが

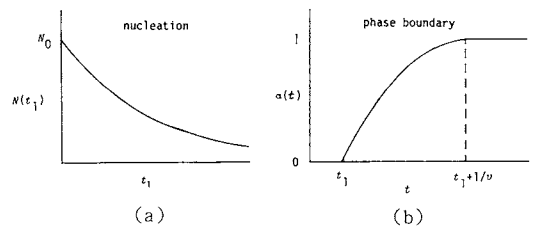


Fig. 4 (a) Nucleation rate and (b) single-particle decomposition rate in the N-B model.

って、時間 t における全粒子の“平均の反応分率”， $\bar{\alpha}(t)$ は、次の式で計算できる。

$$\bar{\alpha}(t) = \frac{1}{N_0} \int_0^t \left(-\frac{dN}{dt_1}\right) \alpha(t-t_1) dt_1 \quad (5)$$

(4)式における t の範囲に注意しながら、この積分を実行すると次の反応速度式が得られる。

$$\left\{ \begin{array}{l} \bar{\alpha}(t) = -v^2 t^2 \\ \quad + 2v \left(1 + \frac{v}{p}\right) t - \frac{2v}{p} \left(1 + \frac{v}{p}\right) (1 - e^{-pt}) \\ \hspace{15em} (t \leq 1/v) \\ \bar{\alpha}(t) = 1 + e^{-p(t-1/v)} \left(\frac{2v}{p}\right) \left(1 - \left(1 + \frac{v}{p}\right) (1 - e^{-p/v})\right) \\ \hspace{15em} (t \geq 1/v) \end{array} \right. \quad (6)$$

(6) 式中の核生成と界面進行の速度定数 p, v に適当な値を代入し、反応分率 0.1~0.9 の間で測定値とのずれの標準偏差が極小になる p, v を求めた。試料 A について、得られた p, v の値から再現した計算曲線と測定値を Fig.5 で比較した。反応分率 0.1~0.9 ではもちろん、

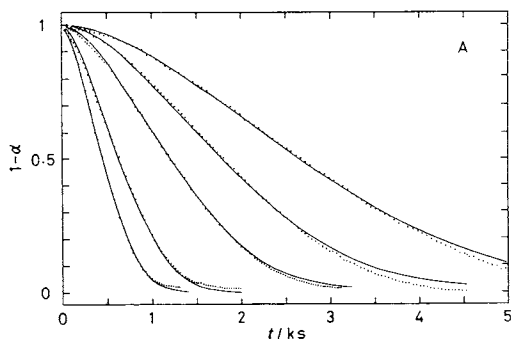


Fig. 5 Comparison of the experimental data and the theoretical curves based on the N-B model for sample A.

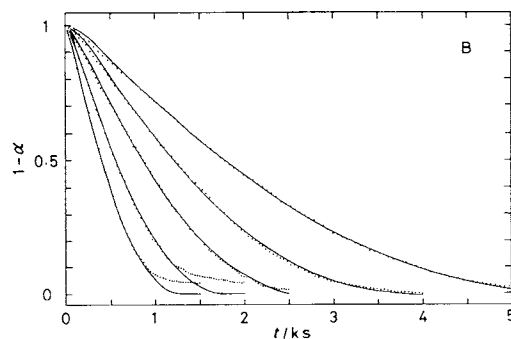


Fig. 6 Comparison of the experimental data and the theoretical curves based on the N-B model for sample B.

0.1 以下においても両者は良く一致し、円盤収縮モデルに比較して著しい改良が見られる。Fig.6 は、試料 B に対する結果である。加速期間はかなり小さいが、やはり反応初期から 0.9 付近まで良い一致を示した。この結果、N-Bモデルは、試料 A, B いずれに対しても、 $Mg(OH)_2$ の熱分解の反応機構を良く表現していると考えられる。

Fig.5 と Fig.6 に図示したように、温度を変えた測定結果に対して p, v の値を求めていくと、それらの温度依存性を個別に評価することができる。結果を Fig.7 にアレーニウス・プロットで示した。速度定数は、試料 A, B とも核生成、界面進行ごとにほぼ直線上に並んでいることがわかる。これらの直線の傾きと切片から、見かけの活性化エネルギーと頻度因子を求め、Table 1 に示した。A の核生成の活性化エネルギーは、B のそれに対して著しく大きく、B では核生成速度定数の絶対値が大きい。合成の違いによる試料の性状との対応関係からこの原因を検討すると、A では高温での焼成を経ているため結晶構造にひずみが少なく、分解の核が形成されにくいこと、一方、B では核と成り得る構造欠陥が予め多数存在していることなどが考えられる。界面進行の活性化エネルギーにはあまり差がなく、界面進行速度の絶対値の差は結晶子 r_0 の効果を含んでいる。

固体の熱分解は一般に成核成長型の反応機構を持ち、

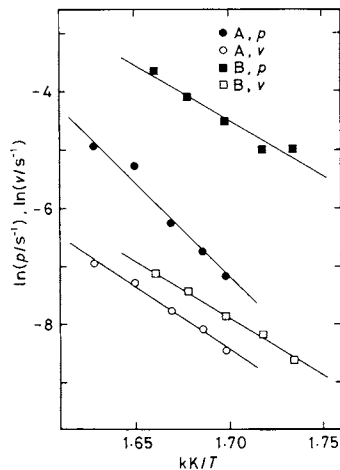


Fig. 7 Temperature dependence of the rate constants.

Table 1 Kinetic parameters.

Sample	nucleation		phase boundary	
	$\Delta E/kJmol^{-1}$	A/s^{-1}	$\Delta E/kJmol^{-1}$	A/s^{-1}
A	292	6.5×10^{22}	186	9.7×10^{12}
B	154	5.8×10^{11}	163	1.2×10^{11}

重量変化曲線に加速期間が見られるものも多い。このような反応は、従来、結晶成長に対する Avrami の式を用いて論じられてきたが、粒子の形を考慮した界面律速、拡散律速などの反応モデルに対する反応速度式と核生成速度式を(5)式のように結合することにより、反応全体をより明確なモデルに従って説明することが期待できる。

4. 結 論

Mg(OH)₂ の熱分解に対して、核が生成した粒子から反応を開始し、ひとたび反応を始めた粒子は円盤収縮モデルに従って分解するという反応機構(N-Bモデル)を考え、その反応速度式を作成した。反応速度式は、性状の違う試料A, Bの等温重量変化曲線を良く再現した。温度を変えた測定から、核生成、界面進行それぞれの速度定数の温度依存性を個別に評価し、試料の性状と関係づけることが可能になった。

文 献

- 1) S. J. Gregg and R. I. Razouk, *J. Chem. Soc. (London)*, **1949**, S36.
- 2) P. J. Anderson and R. F. Horlock, *Trans. Faraday Soc.* **58**, 1993 (1962).
- 3) R. S. Gordon and W. D. Kingery, *J. Am. Ceram. Soc.* **50**, 8 (1967).
- 4) 浜野健也, 窯業協会誌 **71**, 61 (1963).
- 5) B. S. Girgis, *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.* **71**, 177 (1972).
- 6) J. H. Sharp, *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.* **73**, 21 (1973).
- 7) D. T. Y. Chen and P. H. Fong, *J. Therm. Anal.* **12**, 5 (1977).
- 8) P. H. Fong and D. T. Y. Chen, *Thermochim. Acta* **18**, 273 (1977).

〈 新刊紹介 〉

CODATA Directory of Data Sources for Science and Technology (Editor: E. F. Westrum, Jr.), Chapter 11: Chemical Thermodynamics (Chapter Editor: R. D. Freeman), 125 pp., Pergamon Press, Oxford (1984). [*CODATA Bulletin*, No. 55, April 1984]

タイトルにある directory は通常、人名録や電話帖を意味するが、本書は(A) CODATAやIUPACのような国際組織の熱力学データ関係の活動(7件)、(B) 各国の学術機関の熱力学データ関係の活動(4件)、(C) 国際的及び各国規模の熱力学データセンター(61件)の活動と出版物、(D) 継続的に刊行される熱力学データ関

係の出版物(雑誌と分冊形式の便覧)(8件)、(E) 単行本と便覧(105件)、(F) 文献目録を記載した出版物(8件)、および(G) オンライン・データベース(37件)を列挙して、それぞれの内容を説明し、それらを利用するのに必要な情報を提供する。

本書は逐次刊行物中の一冊であるが、洋書店を通じて、上記出版社より、一冊だけでも入手可能である。価格は1-10章の単価から推定して、10ドル程度であろう。

熱力学データ情報に関するガイドブックとして、研究室に一冊を準備しておくとう便利であろう。

(阪大理・崎山 稔)

ルビジウム三重点標準 (SRM 1969)

新しい温度標準(39.30°C)が最近 NBS から発売された。純度 99.9+% のルビジウム 154 g を特製の AISI 304

ステンレス管に封入したもので、直径 5 mm 以内の温度計の較正に用いることができる。価格は 1984 年冬季現在で 876 ドル。生化学、医学関係研究室の温度計較正に役立つものと期待される。(阪大理・崎山 稔)